

U.S.S.N. 09/714,220
IDS.

3

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10286434 A**

(43) Date of publication of application: **27.10.98**

(51) Int. Cl.

B01D 53/70
A62D 3/00

(21) Application number: **09097150**

(22) Date of filing: **15.04.97**

(71) Applicant: **UBE IND LTD**

(72) Inventor: **ATOKUCHI TAKASHI**
YADA HIROHIDE
SUGIMOTO TSUNEMI
MATSUZAKI TOKUO

(54) **DECOMPOSING METHOD OF
FLUORINE-CONTAINING GAS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable continuous decomposition of a perfluoro compd. even among fluorine-contg. compds. by bringing a gaseous fluorine-contg. compd. into contact with molecular oxygen in the presence of alumina.

SOLUTION: When a gaseous fluorine-contg. compd. (such as perfluoro compds. and fluorinated hydrocarbons) used as a chamber cleaning gas for plasma CVD in a semiconductor factory is to be decomposed, the fluorine-contg. gas is brought into contact with molecular oxygen in the presence of alumina as a catalyst. As for the alumina, for example, γ -alumina and δ -alumina can be used, and the specific surface area of the alumina is preferably about 120 to 200 m²/g. The shape of the alumina is not limited but properly selected

such as granules and a honeycomb according to the reactor and the reaction method. As for the molecular oxygen, a gas prepared by diluting oxygen gas with inert gas such as nitrogen can be used, however, air is preferably used.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-286434

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 D 53/70		B 0 1 D 53/34	1 3 4 E
A 6 2 D 3/00	Z A B	A 6 2 D 3/00	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-97150

(22) 出願日 平成9年(1997)4月15日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 後口 隆

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 矢田 博英

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 杉本 常実

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有化合物の分解方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、フッ素含有化合物（ガス状のフッ素含有化合物）、中でも P F C を連続的に分解できる方法、特に触媒的に連続分解できる方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、ガス状のフッ素含有化合物をアルミナ存在下で分子状酸素と接触させることを特徴とするフッ素含有化合物の分解方法によって達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス状のフッ素含有化合物をアルミナ存在下で分子状酸素と接触させることを特徴とするフッ素含有化合物の分解方法。

【請求項2】 ガス状のフッ素含有化合物がパーフルオロ化合物、フッ化炭化水素、又はフロンであることを特徴とする請求項1記載のフッ素含有化合物の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素含有化合物、特に半導体工場でのプラズマCVDのチャンバークリーニングガス等を使用されているガス状のフッ素含有化合物（パーフルオロ化合物、フッ化炭化水素等）や、冷媒等を使用されているガス状のフッ素含有化合物（フロン等）の分解方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素含有化合物（ガス状のフッ素含有化合物）はオゾン層の破壊に関与するなど、地球環境に影響を及ぼすため、その排出は極力抑える必要がある。このうち、パーフルオロ化合物（以下、PFCと略する）は、炭化水素の水素原子が全てフッ素原子で置換されたものなどで、フロンとは異なり塩素を含まず、かつ非常に安定であるため、オゾン層の破壊には関与しないものの、地球温暖化係数が大きく、使用後の排出は今後規制される可能性がある。

【0003】このようなガス状のフッ素含有化合物の排出を抑制するためには、使用後の排ガスを何らかの方法で回収又は分解する必要があるが、方法の簡便さを考慮すれば、後者の排ガスを分解する方法が好ましい。しかしながら、フッ素含有化合物のうち、PFCは非常に安定であるため、通常のフロン分解で用いられる方法では処理が困難である。例えば、燃料と共に燃焼処理して分解する方法では、1000℃以上の高温が必要とされるなど、実用的にはまだ解決されるべき問題が残されている。また、シリカやゼオライト等を分解剤として用いて分解する方法（特開平7-116466号公報、同7-132211号公報）では、PFCを十分な速度で分解するために同様に1000～1500℃程度の高温が必要とされ、更に、粉体の分解剤を供給しながら分解を行うなど、操作的、装置的にも複雑かつ煩雑であり、更なる改良が必要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記のような技術背景に鑑み、本発明は、フッ素含有化合物（ガス状のフッ素含有化合物）、中でもPFCを連続的に分解できる方法、特に触媒的に連続分解できる方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、ガス状のフッ素含有化合物をアルミナ存在下で分子状酸素と接

触させることを特徴とするフッ素含有化合物の分解方法によって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】フッ素含有化合物としては、半導体工場でのプラズマCVDのチャンバークリーニングガス等を使用されているガス状のフッ素含有化合物（パーフルオロ化合物（PFC）、フッ化炭化水素等）や、冷媒等を使用されているガス状のフッ素含有化合物（フロン等）が使用される。これらのフッ素含有化合物（ガス状のフッ素含有化合物）は、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガスで希釈されていてもよく、また、単独であっても二種以上の混合物であってもよい。

【0007】PFCとしては、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 等の炭化水素の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロカーボン（飽和、不飽和を含む）や、 NF_3 等のフッ化窒素や、 SF_6 等のフッ化硫黄などが挙げられる。フッ化炭化水素としては、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 $(CH_3)_2F$ 等の炭化水素の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたものなどが挙げられる。フロンとしては、 $C_2Cl_2F_2$ （フロン-113）、 $C_2Cl_2F_3$ （フロン-114）、 C_2ClF_5 （フロン-115）などが挙げられる。

【0008】本発明では、触媒としてアルミナを存在させて、前記フッ素含有ガスを分子状酸素と接触させることによって、フッ素含有ガスの分解が行われる。アルミナとしては、例えば、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナ等の市販のアルミナを使用することができる。なお、アルミナの比表面積は120～200 m^2/g 程度であることが好ましい。アルミナの形状は特に限定されるものではなく、反応器及び反応方法に合わせて、粒状、粉末状、ハニカム状など、それぞれに適した形状のものを選ぶことができる。

【0009】前記のアルミナは、窒素等の不活性ガス気流中又は空気中で100～1000℃、特に400～800℃で数時間焼成した後に、フッ素含有ガスの分解に使用されることが好ましい。このとき、余りに高い温度で焼成すると、表面積の減少が起こって好ましくない。この焼成は、マッフル炉等を用いて行ってもよく、また、フッ素含有ガスを分解する反応器（反応管）に充填して分解反応を始める前に予め行ってもよい。

【0010】分子状酸素としては、酸素ガスを窒素等の不活性ガスで希釈したものも使用できるが、空気が好適に使用される。分子状酸素の供給量は前記フッ素含有化合物中の炭素分（炭素原子）を二酸化炭素及び一酸化炭素に変換するのに十分な量であれば、特に制限されるものではない。即ち、分子状酸素の供給量は、前記フッ素含有化合物中の炭素原子に対して、等モル以上、好ましくは等モルから10倍モル程度である。分子状酸素の供給方法は特に制限されず、例えば、フッ素含有化合物と混合して反応器（反応管）に供給する方法などが挙げら

れる。

【0011】本発明では、前記の接触において、水を添加することもできる。水を添加することによって、単位アルミナ重量あるいは容量当たりのフッ素含有化合物の処理量を増大させることができる。水を添加しない場合は、分解反応の進行に伴ってアルミナ表面にフッ化物等が蓄積して、フッ素含有化合物の分解率が徐々に低下するが、水を添加すると定常活性が維持されるようになる。水の添加量は前記フッ素含有化合物中のハロゲン分（フッ素原子及び塩素原子）と等モル以上、好ましくは等モルから10倍モル程度であればよい。例えば、 CF_4 であれば4倍モル以上、好ましくは4～40倍モルであって、 C_2F_6 であれば6倍モル以上、好ましくは6～60倍モル程度であればよい。水の添加方法は特に制限されず、例えば、マイクロフィーダーを用いて液体として反応器（反応管）に供給する方法、サチュレーターを用いてフッ素含有化合物に同伴させる方法などが挙げられる。

【0012】本発明のフッ素含有化合物の分解は、例え*

$$\text{C}_2\text{F}_6 \text{ の 転化率 (\%) } = \frac{\text{C}_2\text{F}_6 \text{ 供給量} - \text{C}_2\text{F}_6 \text{ 残存量}}{\text{C}_2\text{F}_6 \text{ 供給量}} \times 100$$

【0015】実施例1

内径10mmの反応管に粒状のγ-アルミナ（1.0ml）を充填し、窒素気流中、600℃で1時間焼成した。その後、 C_2F_6 /空気混合ガス（ C_2F_6 :1容量%）を100ml/minで、水を0.96g/hrでそれぞれ反応管に供給して同温度で分解反応を行った。出口ガス中の C_2F_6 濃度（ C_2F_6 残存量）をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、 C_2F_6 30 転化率は反応開始1時間後で4.5%であった。なお、反応生成物としては、二酸化炭素がガスクロマトグラフィーにより、一酸化炭素がFT-IRによりそれぞれ確認された。

【0016】実施例2

実施例1において、反応温度を700℃に変えた以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、 C_2F_6 転化率は反応開始1時間後で10.0%であった。

【0017】比較例1～4

実施例1において、γ-アルミナの代わりに、シリカ、40 シリカーチタニア、チタニア、ジルコニアをそれぞれ1.0ml用いた以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、 C_2F_6 転化率は反応開始1時間後でそれぞれ0.0%、0.0%、0.0%、0.2%であっ

*ば、前記フッ素含有化合物及び分子状酸素の混合ガス（必要であれば水を含有する）を、300～1000℃、好ましくは400～800℃で、アルミナを充填した反応器（反応管）に供給することによって行われる。このとき、混合ガスの供給速度は50000hr⁻¹以下、好ましくは100～10000hr⁻¹程度である。また、反応圧力は1torrの減圧から100atmの加圧まで広い範囲が可能であるが、好ましくは常圧から10atm程度である。分解反応は流通式又はバッチ式で行うことができるが、簡便であることから前者の流通式が好ましい。また、流通式の場合、固定床、流動床いずれの形態でも反応を行う。

【0013】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、以下の操作は特に記載しない限り常圧下で行った。また、フッ素含有化合物（ C_2F_6 ）の転化率は次式により求めた。

【0014】

【数1】

た。

【0018】実施例3

実施例1において、粒状のγ-アルミナを5.0ml充填し、 C_2F_6 /空気混合ガス（ C_2F_6 :1容量%）を20ml/minで、水を0.36g/hrでそれぞれ供給した以外は、実施例1と同様に反応を行った。その結果、 C_2F_6 転化率は反応開始1時間後で5.9%、反応開始2時間後で21%であった。

【0019】実施例4

実施例3において、反応温度を700℃に変え、水を供給しなかった以外は、実施例3と同様に反応を行った。その結果、 C_2F_6 転化率は反応開始2時間後で100%、3時間後で71%であった。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、入手が容易でかつ比較的安価なアルミナを触媒として用いて、簡便な反応装置において、非常に安定で処理が難しいPFC等の半導体工場でのプラズマCVDのチャンパークリーニングガス等に使用されているフッ素含有化合物を連続的に分解することが可能である。この方法は、生成するガスも二酸化炭素等であり、地球環境に極めて優しい、ガス状のフッ素含有化合物の処理方法である。

フロントページの続き

(72)発明者 松崎 徳雄
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内